

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP02023716.0
Your Ref.: #1486-EOA

PUBLICATION NUMBER : 63097635
PUBLICATION DATE : 28-04-88

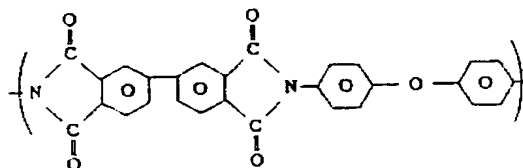
APPLICATION DATE : 14-10-86
APPLICATION NUMBER : 61241968

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : NISHIMURA KAZUO;

INT.CL. : C08J 5/24 // B32B 27/34

TITLE : FIBER-REINFORCED EPOXY RESIN
PREPREG HAVING INTERLEAF



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the title prepreg which can give a laminated composite material having a large flexure at break by bending and excellent toughness, by using a specified polyimide film as an interleaf.

CONSTITUTION: A reinforcing fiber (e.g., pitch carbon fiber) is impregnated with an epoxy resin comprising a polyepoxide, a curing agent, a curing catalyst, etc. and formed into a fiber-reinforced epoxy resin prepreg (A). A polyimide film (B) of the formula having a thickness lower than that of component A, preferably, 5~40 μ m, a number of holes of a diameter of 1~5mm and a tensile elongation at break (ASTM, D882-64T) \geq 90% as an interleaf is applied to component A to obtain the title prepreg. A plurality of such prepreps are laminated and cured at 130~180°C to obtain a molding of a composite material.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-97635

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 J 5/24
B 32 B 27/34

識別記号

C F C

庁内整理番号

7206-4F
6762-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 インターリーフを有する繊維強化エポキシ樹脂プリプレグ

⑯ 特 願 昭61-241968

⑰ 出 願 昭61(1986)10月14日

⑱ 発 明 者 田 中 秀 穂 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑲ 発 明 者 藤 井 一 良 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑳ 発 明 者 西 村 一 夫 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

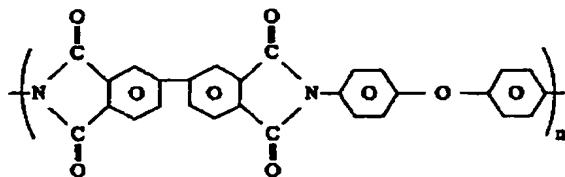
1. 発明の名称

インターリーフを有する繊維強化エポキシ樹脂プリプレグ

2. 特許請求の範囲

(1) 引張破断伸びが90%以上で、かつ、多数の孔を有するポリイミドフィルムをインターリーフとして含有することを特徴とする繊維強化エポキシ樹脂プリプレグ。

(2) ポリイミドフィルムが下記の式で表わされる特許請求の範囲の第1項記載の繊維強化エポキシ樹脂プリプレグ。



3. 発明の詳細な説明

本発明は、引張破断伸びが90%以上で、かつ、

多数の孔を有するポリイミドフィルムをインターリーフとして含有することを特徴とする繊維強化エポキシ樹脂プリプレグに関する。特に、本発明は、曲げ破壊時のたわみ量が大きく、高剛性を有する積層複合材料を提供する繊維強化エポキシ樹脂プリプレグに関する。

〔産業上の利用分野〕

本発明の曲げ破壊時のたわみ量が大きく、高剛性を有する積層複合材料は、航空機、宇宙産業機器、自動車部品、スポーツ、レジャー、建材、電気部品、機械部品用として広く利用されるものである。中でも航空機用としてその利用価値が高く、極めて優れた構造材料である。

〔従来の技術〕

繊維強化エポキシ樹脂複合材料は、比強度、比弾性率が大きいことから、スポーツ用品から航空機用構造材料まで幅広く使用されている。特に航空機用炭素繊維強化樹脂 (CFRP) に関しては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(TGDDM) / ジアミノジフェニルスルホン

(DDS) を主成分とするエポキシ樹脂マトリックス複合材料がよく用いられている。

これらの複合材料は、特に航空機用構造材料として要求される耐湿熱(ホット・ウェット)特性に優れているために広く用いられているが、一般に靱性に乏しく耐衝撃性に問題がある。

これらの欠点を克服するために種々の改良がなされている。

例えば、繊維の表面処理やエポキシ樹脂の変性改質(タフニング等)が行なわれているが、耐湿熱性とのバランスがとりにくいことが知られている。

又、プリプレグ積層物の縫合(スティッチング)も試みられているが、複雑大型品には不向きで実用性に乏しい。

このような中で、特開昭60-83229号及び同60-231738号に開示されているインターリーフ(interleaf)層を有するプリプレグの考え方は、上記のような欠点を克服した新しい技術の一つである。しかし、これらの発明もイン

ゆくものではない。

一方、断続的層間接合(Intermittent interlaminar bonding)という概念がL. C. JeaやY. W. Maiらによって発表されている(L. C. Jea and D. K. Felbeck, "Increased Fracture toughness of Graphite-Epoxy Composites through Intermittent Interlaminar Bonding" J. Composite Materials, vol 14 (July 1980), P245-259. Y. W. Mai, B. Catterell, A. Lord, "On Fiber Composite with Intermittent Interlaminar Bonding" ICCM-IV, P271, 1982)。

これは、一方向繊維強化複合材料の繊維/樹脂界面において接着の強い部分と弱い部分をつくることにより靱性が非常に向上する原理を積層体に応用したもので、発生したクラックは層間接合の弱い箇所を選択的に伝播して行き、伝播経路の複雑化によって材料の吸収するエネルギーを増大させ、靱性を高めるものである。

これらは、たとえばポリエステル(ポリエチレ

ターリーフ)の耐湿熱特性の不充分さや塗工による均一樹脂層の成形が難しい等の問題点をかかえている。

更に特開昭60-231738号には、熱可塑性樹脂のインターリーフについても記載されており、その中でポリイミドフィルムをインターリーフとして用いることが言及されている。これらは、均一厚みを有する薄いフィルムが耐湿熱性に優れ、インターリーフとして適しているものである。

しかし、引張破断伸びが小さいポリイミドフィルム(例えば、カプトン、デュボン社製)をインターリーフとして用いた繊維強化エポキシ樹脂プリプレグを積層して得られた複合材料の曲げ破壊時のたわみ量は、小さく靱性が期待できない。

又、これに代えて、引張破断伸びが大幅に改良されたポリイミドフィルム(例えば、ユービレックスR、宇部興産製)をインターリーフとして用いると得られる複合材料の曲げ破壊時のたわみ量も改良され、靱性も向上するが未だ充分満足の

ンテレフタレート)フィルムに孔をあけたものをプリプレグに貼り合せた後、これらを積層し靱性の高い複合材料を得るものである。

しかし、これらの複合材料の靱性は向上されるが、引張強度等の物性が著しく低下する欠点を有している。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、従来技術の問題点を引張破断伸びが90%以上で、かつ、多数の孔を有する特殊のポリイミドフィルムをインターリーフとして含有することを特徴とする繊維強化エポキシ樹脂プリプレグを提供することにより解決した。

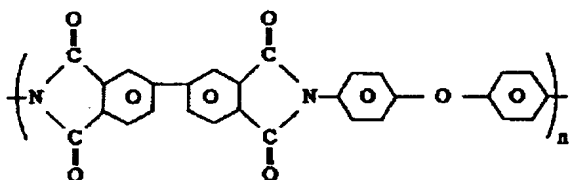
本発明の繊維強化エポキシ樹脂プリプレグよりなる複合材料は、耐湿熱性や機械的強度(引張、曲げ、層間せん断強度等)を損なうことなく曲げ破壊時のたわみ量の極めて大きな高靱性を有するものである。更に本発明のプリプレグは非常に均質、均一で工業的にも容易に製造できる。又これらのプリプレグを積層することによって、大型、複雑な形状の複合材料を作ることにも可能である。

この場合の積層や成形に関しては公知のものが適用できる。

本発明のインターリーブ含有エポキシ樹脂ブリプレグは、多数の孔を有するポリイミドフィルム、補強繊維、エポキシ樹脂から成る。

本発明に使用されるポリイミドフィルムの物性は引張破断伸び (ASTM D882-64Tで測定) が90%以上である。この値が90%より小さいと本発明の目的である靱性の向上が達成出来ない。

このようなポリイミドフィルムとしては下式に表わされる構造を有するもの (ユービレックスR、宇部興産調製) が代表として挙げられる。



このようなフィルムは、たとえば特開昭50-113597号、同55-27326号、同55

級の割合) は、2~40%が好ましい。40%を越えるとフィルム自身の物性が損なわれ、2%より少ないと得られる複合材料の物性改良が不十分である。

更には、ポリイミドフィルムとマトリックスエポキシ樹脂との接着性を向上させるため、ポリイミドフィルムを表面処理 (例えば、コロナ放電処理、あるいは、シランカップリング処理等) することも可能である。物性の低下を生じさせない範囲で共重合したり添加剤を加えたポリイミドフィルムを用いることもできる。

本発明に使用される補強繊維としては、ガラス繊維、PAN系カーボン繊維、ピッチ系カーボン繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、シリコンカーバイド繊維、及びS-I-T-C-O繊維 (チラノ繊維、宇部興産調製)、並びにこれらの繊維の二種以上を併用することができる。

また、これらは一方向に引き揃えた形態として用いられる他に、織物として使用することもできる。そしてこれらの繊維は公知の表面処理、サイ

-28822号、同55-65227号に開示されている方法によって製造される。

ポリイミドフィルムの厚さは、第1図に示す繊維強化エポキシブリプレグの厚さ以下であり、好ましくは5~40 μ m、特に好ましくは10~30 μ mである。5 μ mより薄い場合、製造が難しく、経済的に不利である。又40 μ mより厚いと本発明の目的が達成しにくい。

ポリイミドフィルムに孔をあける方法は特に限定はないが、例えば、機械的パンチング、レーザー光による穿孔等を挙げることができる。又、孔を有するフィルムを製膜することによって得ることもできる。

孔の形状についても特に制限はないが、通常円形が好ましい。又、径に関しても特に限定はないが、直径として1~5mmが好ましい。径が5mmより大きいと得られる複合材料の物性が大きくばらつき、1mmより小さいと改良の効果が充分発揮できない。

又、孔の割合 (フィルム面積に占める孔の総面

積割合) が2~40%が好ましい。

本発明に使用されるエポキシ樹脂は、ポリエポキシド、硬化剤、硬化触媒等より構成される。

ポリエポキシドとは、分子中に平均して一個以上のエポキシ基を有する化合物であり、このエポキシ基は末端基として存在するものであってもよく、又、分子内部にあってもよい。これらは、飽和あるいは不飽和の脂肪族、環状脂肪族、芳香族又は複素環式化合物であってよく、更にハロゲン原子、水酸基、エーテル基等を含む化合物であってよい。

例えば、ビスフェノールA、F及びSのグリシジル化合物、クレゾールノボラックまたはフェノールノボラックのグリシジル化合物、芳香族アミンのグリシジル化合物及び環状脂肪族ポリエポキシドなどである。

このようなポリエポキシドの具体例としては、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ジフェニルエーテルが挙げられる。

別の例として多価フェノールのグリシジル化合物がある。

これに使用される多価フェノールとしては、例えばレゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、2,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3,9-ビス(3-メトキシ、4-ヒドロキシフェニル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、更にハロゲン含有フェノールとして2,2-ビス(4-ヒドロキシテトラブロモフェニル)プロパンなどが含まれる。

ポリエポキシドの別の例として、多価アルコールのグリシジル化合物がある。

この目的に使用し得る多価アルコールとしては、例えば、グリセロール、エチレングリコール、ペンタエリスリトール、2,2-ビス(4-好ましく使用される。

これらのポリエポキシドは1種で用いてもよく、2種以上混合して用いることもできる。

本発明で用いられる硬化剤としては、具体的には、0-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン、m-キシレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサメンタンジアミン、シアノエチル化ジエチレントリアミン、N-アミノエチルピペラジン、メチルイミノビスプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミン、ポリエーテルジアミン、ポリメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン等のポリアミン類、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水

ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなどが挙げられる。

内部エポキシ基を有するポリエポキシドの例としては、4-(1,2-エポキシエチル)-1,2-エポキシシクロヘキササン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-(3,4-エポキシ)シクロヘキササンカルボキシレートなどが挙げられる。

ポリエポキシドの別の例として、芳香族アミンのグリシジル化合物がある。

この目的に使用し得る芳香族アミンとしては、ジアミノジフェニルメタン、メタキシレンジアミン、m-アミノフェノール、p-アミノフェノールなどである。

これらのポリエポキシドの内、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、クレゾールノボラックあるいはフェノールノボラックのグリシジル化合物、ジアミノジフェニルメタンのグリシジル化合物及びアミノフェノールのグリシジル化合物が

ドデセニルコハク酸、無水フロレンディック酸、メチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加物、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水マレイン酸のトルイル酸付加物、無水シクロペンタンテトラカルボン酸、無水アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸、エチレングリコールビストリメリタイト、グリセリントリトリメリタイト等のポリカルボン酸基、ポリカルボン酸無水物基、もしくは、それらの混合基を有する酸性物質類、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のヒドラジド類、ポリアミド類、ジシアンジアミド、ケチミン等が挙げられる。

又、硬化触媒としては、3フッ化ホウ素モノエチルアミン錯化合物、3フッ化ホウ素ピペリジン錯化合物等の3フッ化ホウ素錯体、2-エチルイミダゾール、2-エチル4-エチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスファイト、ブタンテトラカルボン酸、1,8-ジアザビシクロ-(5,4,0)-ウンデセン-

7. N-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)-N, N'-ジメチルウレア、N-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、N-(3, 4-ジクロロフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、N-(4-エトキシフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、N-(4-メチル-3-ニトロフェニル)-N', N'-ジメチルウレア等の尿素化合物等を挙げることができる。

上記のポリエポキシド、硬化剤の組み合わせ及び量比は一般的には、化学量論近傍で実施すればよく、硬化触媒を含む場合は更に硬化剤を量論により若干低目で用いることが望ましい。

又、これらのポリエポキシドに種々の熱可塑性樹脂を添加することもできる。具体例として、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリブタジエン、任意にアミン、カルボキシル、ヒドロキシル、又は、-SH基を含むポリブタジエン/アクリロニトリル共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)等のポリ

エステル、ポリエーテルイミド、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6, 12等のポリアミド、および、これらの共重合体、ポリ(アミドイミド)、ポリオレフィン、ポリエチレンオキシド、ポリブチルメタクリレート、耐衝撃性改良ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、ビスフェノールA、イソフタル酸、テレフタル酸から誘導されるポリアリーレート等のポリアリーレート、ポリ(2, 8-ジメチルフェニレンオキシド)、ポリ塩化ビニル及びその共重合体、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド等。その他に、ビスマレイミド、ポリイミド等の耐熱性に優れた熱硬化性樹脂を混合することも可能である。又、ポリエポキシドを変性して前記ポリイミドフィルムとの接着性を改良することも可能である。

インターリーフを含有する繊維強化エポキシプリプレグは特に制限はないが、特開昭60-231738号等に関連されている方法が用いられる。

即ち、第1図及び第2図に示すように、多数の孔を有するポリイミドフィルムと繊維強化エポキシ樹脂プリプレグとを重ね合せて一体化することで得られる。具体的には、上記のポリイミドフィルムとプリプレグとを圧着ロールなどで両者の表面を貼り合せることで達成される。

なお、インターリーフとして用いるポリイミドフィルムは樹脂溶剤(例えば、塩化メチレン)で脱脂されたものが望ましい。

ここで繊維強化エポキシ樹脂プリプレグの作成方法としては、前記補強繊維の多数のフィラメント糸を一方向に引き揃えてプリプレグ化する方法、前記のエポキシ樹脂を含浸したフィラメント糸をドラムに巻いてプリプレグ化する方法、多数のフィラメント糸を引き揃えた後、フィルム状樹脂を溶融含浸してプリプレグ化する方法、織布または織布を樹脂糊りに浸し、含浸、乾燥する方法、織布又は不織布にシート状樹脂を溶融含浸してプリプレグ化する方法など公知の方法が挙げられる。

こうして得られたインターリーフを含有するプリプレグは、積層の後、硬化させることにより複合材料成形品(第3図)となる。この場合、積層操作は通常のプリプレグと同様に行なわれる。

また、インターリーフを含有するプリプレグの積層物より複合材料を成形する方法は、何ら制限されるものではなく、減圧バック/オートクレープ硬化法によって成形したり、ホットプレス成形したり、シートワインディング法等で成形してもよい。代表的な硬化温度は130℃~180℃である。また、硬化時間、圧力等は適宜選ばれ、プレキュア、ポストキュアを行なうこともできる。

【本発明の効果】

本発明は、引張破断伸びが90%以上で、かつ、多数の孔を有するポリイミドフィルムをインターリーフとして含有させることで、従来品に比べて、曲げ破壊時のたわみ量が大きく、高剛性を有する積層複合材料を提供する。

【本発明の実施例】

以下に実施例および比較例に示す物性の測定法

を示す。

- (1) 測定機：東洋ボールドウィン、テンシロン 5 T
- (2) 曲げテスト：3点曲げ法、スパン／厚さの比を40、クロスヘッド速度は2mm／分で行なった。温度23℃、湿度50%RH。
- (3) 層間せん断強度：ショートビーム法によりスパン／厚さの比を4、クロスヘッド速度は2mm／分で行なった。温度23℃、湿度50%RH。

実施例1、2、5～7

N、N、N'、N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン200gと、4、4'-ジアミノジフェニルスルホン100gを混合し、これらの樹脂組成物をメチルエチルケトンに溶解し、60%溶液とした。

この樹脂溶液を、一方向に引き揃えた炭素繊維フィラメント糸（ベスファイトHTA3000、東邦レーヨン調製）に含浸しつつ、テフロン離型

たわみ量、層間せん断強度を測定した。結果を表1に示す。

実施例3

ポリイミドフィルムの厚みを7.5μmにした以外は、実施例2と全く同様にして複合材料を得た後、物性評価を行なった。結果を表1に示す。

実施例4

ポリイミドフィルムの接着性を上げるために表面をコロナ放電処理した以外は、実施例2と全く同様にして複合材料を得た後、物性評価を行なった。結果を表1に示す。

比較例1

ポリイミドフィルムとしてカプトン（引張破断伸び：70%、厚み：25μm）を用いた以外は、実施例2と全く同様にして複合材料を得た後、物性評価を行なった。結果を表1に示す。

比較例2

ポリイミドフィルムとしてユービレックスR（厚み：50μm）を用いた以外は、実施例2と全く同様にして複合材料を得た後、物性評価を行

紙を巻きつけたドラム上に巻き取った。

これらの樹脂含浸繊維をカッターで切り開き、熱風炉乾燥器内において120℃で5～15分間加熱し、プリプレグを作成した。

得られたプリプレグは厚みが300μmで繊維の体積含有率が62%であった。

これを所定の大きさ（90mm×260mm）に裁断し、ポリイミドフィルム（ユービレックスR、引張破断伸び：130%、厚さ：25μm）に種々の割合で孔（直径2mm）をあけ、塩化メチレンで脱脂した後プリプレグに貼り合せ、インターリーフを含有するプリプレグを作成した。

これを0°方向に6プライ積層した。これらを180℃、7kg/cm²の圧力下で2時間プレス成形した。更に190℃で5時間オープン中でポストキュアした。

得られた複合材料から長さ85mm、幅12.7mmの0°曲げ用試験片と長さ28mm、幅12.7mmの0°層間せん断用試験片を切り出した。これらの試験片を用い、曲げ破壊強度、曲げ破壊時の

なった。結果を表1に示す。

比較例3

ポリイミドフィルムとして孔の全くないカプトン（厚み：25μm）を用いた以外は、実施例2と全く同様にして複合材料を得た後、物性評価を行なった。結果を表1に示す。

比較例4

ポリイミドフィルムとして孔の全くないユービレックスR（厚み：25μm）を用いた以外は、実施例2と全く同様にして複合材料を得た後、物性評価を行なった。結果を表1に示す。

比較例5

インターリーフを全く有しない以外は、実施例2と全く同様にして複合材料を得た後、物性評価を行なった。結果を表1に示す。

（以下余白）

表 1 . 各種インターリーフを含有する繊維強化
エポキシ樹脂プリプレグより得られた
CFRPの物性

実施例 及び 比較例	ポリ イミド フィルム の種類	インター リーフ の厚み (μm)	孔 の割合 (%)	物性	曲げ破壊時の 強 度	曲げ破壊時の たわみ量	層間せん断 強 度
					Kg f/mm^2	mm	Kg f/mm^2
実施例 1	ユービ レックス R	25	5		187	15.8	11.0
実施例 2					190	16.4	11.3
実施例 3		7.5	10		210	18.3	12.5
実施例 4		25			200	18.7	12.0
実施例 5			15		191	18.0	11.2
実施例 6			20		190	15.6	11.0
実施例 7			40		186	15.3	11.0
比較例 1	カプトン	50	10		180	12.5	10.5
比較例 2	ユービ レックスR				162	12.3	9.5
比較例 3	カプトン	25	0		175	11.8	10.9
比較例 4	ユービ レックスR				182	12.4	11.3
比較例 5	なし		100		180	8.41	12.0

表 1 からわかるように、本発明のプリプレグよ

り得られた複合材料は、機械的強度を損なうこと
なく曲げ破壊時のたわみ量が大きく、高剛性であ
る。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、インターリーフを有する繊維強化エ
ポキシ樹脂プリプレグを示す。

第 2 図は、多数の孔を有するポリイミドフィル
ムを示す。

第 3 図は、積層成形品を示す。

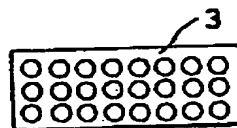
各図において、1 及び 3 は多数の孔を有するポ
リイミドフィルム（インターリーフ）、2 は繊維
強化エポキシ樹脂プリプレグ、4 は繊維強化エポ
キシ樹脂硬化物を示す。

特許出願人 宇部興産株式会社

第 1 図



第 2 図



第 3 図

